

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 100246079 B1
(43)Date of publication of application: 03.12.1999(21)Application number: 1019970068685
(22)Date of filing: 15.12.1997(71)Applicant: KOREA GAS CORPORATION
(72)Inventor: BAEK, YEONG SUN
BANG, HYU SEON
LEE, JAE UI
MOK, YEONG IL
OH, YEONG SAM

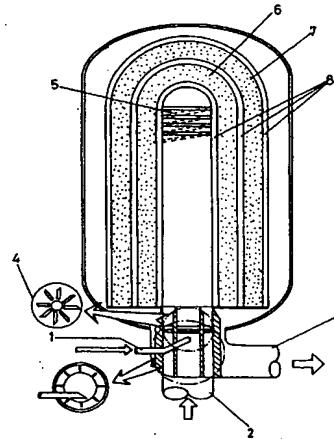
(51)Int. Cl C01B 3/22

(54) REACTOR FOR PRODUCING SYNTHETIC GAS AND METHOD FOR PRODUCING THE SYNTHETIC GAS USING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: A reactor for producing synthetic gas and a method for producing the synthetic gas using the same are provided, which control the discharge of carbon dioxide and recycle waste heat having been emitted to the atmosphere for a while.

CONSTITUTION: The reactor for producing synthetic gas comprises a fuel supply hole(1) and an air inlet(2) to supply fuel and oxygen; a mixing part(4) which is to mix the fuel with the air; an electric heater (5) which induces the ignition of the flown-in mixture gas; a combustion catalytic layer(6) which is prepared by wash-coating cordierite with CeO₂, where each 1 wt.% of Pd and Rh is dipped in; a reforming catalytic layer(7) which promotes combustion and is formed on the outside of the combustion catalytic layer(6) and prepared by dipping NiO, CaO, K₂O, SiO₂ and MgO in alumina. In the method, which uses methane as a heat source and produces carbon monoxide and hydrogen from the methane by a reforming reaction, carbon dioxide and water, which are the discharge gas of the methane used as the heat source, are collected to the reactor and are reused as raw materials by adding an excessive amount of methane thereto.



COPYRIGHT 2001 KIPO

Legal Status

Date of final disposal of an application (19991102)

Patent registration number (1002460790000)

Date of registration (19991203)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent ()

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

Date of extinction of right ()

공고특허10-0246079

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)(51) Int. Cl. 6
C01B 3/22(45) 공고일자 2000년03월15일
(11) 공고번호 10-0246079
(24) 등록일자 1999년12월03일

(21) 출원번호	10-1997-0068685	(65) 공개번호	특1999-0049702
(22) 출원일자	1997년12월15일	(43) 공개일자	1999년07월05일
(73) 특허권자	한국가스공사 한갑수 경기도 성남시 분당구 정자동 215		
(72) 발명자	오영삼 경기도 안산시 월피동 한양아파트 16-1308 백영순 경기도 수원시 권선구 금곡동 삼익3차아파트 305동 802호 목영일 서울특별시 강남구 삼성동 64-9 현대빌라 가동 203호 이재의 서울특별시 강남구 대치동 쌍용아파트 7동 1309호 방효선 경기도 안산시 월피동 한양아파트 16-1308		
(74) 대리인	박희섭		

심사관 : 박용순

(54) 합성가스 제조용 반응기 및 이를 이용한 합성가스의 제조방법

요약

본 발명은 수소와 일산화탄소(이하, "합성가스"로 칭함) 제조용 반응기 및 이를 이용한 합성가스의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 반응기는 연료를 공급하기 위한 연료공급구(1)와 공기유입구(2), 연료와 공기를 혼합하기 위한 혼합부(4), 유입된 혼합기체의 발화를 유도하기 위한 전기히터(5), 연소를 촉진하기 위한 연소촉매층(6), 수증기 및 이산화탄소의 개질을 촉진하기 위한 개질촉매층(7) 및 수소가스 배출구(3)를 구비한 것을 특징으로 하며, 본 발명의 제조방법은 메탄으로부터 수소와 일산화탄소를 생성시키는 반응에 있어서, 열원으로 사용된 메탄의 배가스인 이산화탄소와 수증기를 반응기로 회수하고 과잉의 메탄을 가하여 원료로 재사용하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 의하여 메탄으로부터 수소와 일산화탄소를 얻는 공정에 있어서, 현재 세계적으로 문제가 되고 있는 이산화탄소의 방출을 억제할 수 있으며, 또한 그 동안 대기 중으로 방출되었던 폐열을 재사용할 수 있다.

명세서

도면의 간단한 설명

제1도는 종래의 수증기 개질공정의 공정도이고,
제2도는 본 발명의 반응기의 단면도이고,
제3도는 메탄의 전환율을 나타낸 그래프이고,
제4도는 생성물의 조성을 나타낸 그래프이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 연료공급구 2 : 공기유입구
3 : 수소가스배출구 4 : 혼합부

5 : 전기히터 6 : 연소촉매

7 : 개질촉매 8 : 지지체

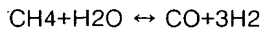
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

본 발명은 수소와 일산화탄소(이하, "합성가스"로 칭함) 제조용 반응기 및 이를 이용한 합성가스의 제조방법에 관한 것이다.

탄화수소의 개질공정은 탄화수소, 특히 메탄과 수증기를 약 800~900℃에서 촉매반응시켜서 수소와 일산화탄소로 변화시키는 공정을 말한다. 수소와 일산화탄소의 생성은 고온에서 니켈촉매상에서 다음 반응식 1과 같은 반응과정을 통하여 진행된다.



이러한 반응을 이용한 공정은 1926년 독일 BASF 사에서 처음 운전되어 이미 세계적인 공정이 되었고 열역학적 연구와 촉매, 반응 조건 등에서 공업적 기틀이 확보된 상태이다. 개질반응시 역반응 방지 및 촉매의 coke 형성 등을 억제하기 위하여 수증기를 원료에 비해 3배 정도 과량으로 공급하며 반응온도는 600~900℃ 정도로 유지시키고 있다.

이러한 반응을 통하여 얻어지는 합성가스인 수소와 일산화탄소는 용도가 다양하여 비료 제조의 중요한 원료인 암모니아 합성원료로 사용될 수 있으며 메탄올의 합성용 반응가스으로도 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 수소와 산소를 스택에서 전기화학적으로 반응시켜 전기를 생산하는 인산형 연료전지의 원료로서 사용될 수 있다.

수증기 개질반응은 강한 흡열반응($\Delta H > 206 \text{ KJ/hr}$)이므로 외부로부터 열공급이 필요하게 된다. 이를 위하여 버너를 설치하는 데 이 버너의 연료로서 또한 천연가스(혹은 탄화수소)를 이용하게 된다. 종래의 공정은 제1도와 같이 화염버너를 이용하며 이러한 버너의 연료로서 또한 천연가스(혹은 탄화수소)를 이용하게 된다. 또한 연소된 배가스 중에는 이산화탄소와 수증기가 포함되어 있는데, 종래의 방법에서는 단지 개질반응에 필요한 열만 이용하고 나머지 연소 후의 이산화탄소와 수증기가 포함된 고온의 배가스(500~800℃)는 연도를 통하여 대기중으로 방출되어 왔다. 별도의 스템을 만들기 위하여 사용되는 스템보일러에서도 배가스 중의 수증기와 이산화탄소 그리고 배열을 이용하지는 못하였기 때문에 이는 에너지 사용의 효율성 면에서 불합리한 것이라 할 수 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 개질반응을 통한 수소와 일산화탄소에 제조에 있어서 에너지 효율을 향상시키는 것을 주목적으로 한다. 본 발명의 또 다른 목적은 연료로 공급된 메탄의 연소 후에 발생하는 배가스인 이산화탄소와 수증기를 재활용하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에서는 메탄으로부터 수소와 일산화탄소를 생성시키는 반응에 있어서, 개질반응에 필요한 열을 공급하고 배출되는 배가스인 이산화탄소와 수증기에 과잉의 메탄을 가하여 원료로 사용하는 것을 특징으로 하며, 본 발명의 반응기는 연료를 공급하기 위한 연료공급구(1)와 공기유입구(2), 연료와 공기를 혼합하기 위한 혼합부(4), 유입된 혼합기체의 발화를 유도하기 위한 전기히터(5), 연소를 촉진하기 위한 연소촉매층(6), 수증기 및 이산화탄소의 개질을 촉진하기 위한 개질촉매층(7) 및 수소가스 배출구(3)를 구비한 것을 특징으로 한다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

종래의 기술을 통하여 합성가스인 CO와 3H_2 를 생성시키기 위하여는 흡열반응인 상기 반응식 1을 진행시키기 위하여 별도의 열이 가해져야 하며, 이 열은 아래의 반응식 2와 같은 반응을 통하여 얻어진다.

$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \Delta H$ 반응식 2에 의하여 생성되는 가스인 CO_2 및 H_2O 는 대기 중으로 방출되었으며, 방출된 CO_2 는 지구에 온실효과를 주는 환경오염물질이다. 또한 방출되는 H

$_2\text{O}$ 는 열을 함유한 상태에서 방출된다.

본 발명에서는 종래의 기술에서는 그대로 방출되었던 CO_2 및 H_2O 를 반응에 이용하기 위하여 아래의 반응식 3과 같이 메탄의 촉매 연소반응을 이용하며, 반응 후의 배가스에 2몰의 메탄이 존재하면 다음의 반응식 4, 5와 같은 반응이 진행된다.

$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ 상기 반응식 3과 4, 5를 조합하면 다음과 같은 전체 반응식 6으로 표현할 수 있다.

3 $\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \leftrightarrow 3\text{CO} + 6\text{H}_2$ 따라서 본 발명에서는 종래 기술에서는 대기 중으로 방출되던 이산화탄소와 수증기는 재활용되어 투입된 메탄 3몰에 대하여 목적하는 합성가스인 일산화탄소와 수소를 이론적으로 각각 3몰과 6몰 생성시킬 수 있으며, 이는 종래의 기술에서의 1몰과 3몰 보다 높은 값이다.

본 발명의 반응기는 본 발명의 제조방법에 적합하도록 구성된 신규한 것으로, 그 단면도는 제2도와 같다.

연료인 메탄은 연료공급구(1)를 통하여 공급되며, 공급된 연료는 공기유입구(2)를 통하여 유입된 공기와 함께 혼합부(4)에서 혼합된다. 연료와 공기의 혼합비율은 3 : 2이며, 이를 미리 전기히터(5)를 작동시켜 메탄의 초기 반응 온도인 300℃가 유지되도록 한 반응기 내부로 유입시키게 되면 혼합가스는 혼합부(4)를 통과하면서 소용돌이가 일어나게 되어 잘 혼합되어 연소가 시작된다. 일단 연소가 시작되면 전기히터(5)의 전원은 차단된다.

전원을 차단하더라도 연소반응은 계속적으로 이어지며, 결과적으로 공기와 잘 혼합된 메탄은 연소촉매층(6)을 통과하면서 이산화탄소와 물 그리고 소량의 수소와 일산화탄소를 발생시키고 일부는 미반응상태로 2차 촉매인 개질촉매층(7)으로 이동된다. 2차 촉매에서는 메탄연소반응 결과 생성된 이산화탄소와 물이 미반응 메탄과 반응되어 수소와 일산화탄소를 생성시킨다. 연소촉매층(6)과 개질촉매층(7)은 동형으로 형성시키고 개질촉매층(7)은 연소촉매층(6)을 둘러싸도록 형성함으로써 반응면적을 넓히고 연소촉매에서 발생한 연소열을 효과적으로 이용할 수 있다. 연소촉매층(6)과 개질촉매층(7)은 각각 지지체(8)에 부착된다.

반응 결과 생성되는 합성가스는 고온(500~800℃)이며, 이 열은 반응기 입구의 핀 달린 열교환기에서 반응기로 유입되는 반응물인 메탄과 공기를 예열함으로써 전체적인 에너지 효율을 높힐 수 있다.

연소촉매는 Pd와 Rh가 각각 1중량%씩 CeO_2 에 담지되어 코디어라이트에 워시 코팅(wash-coating)되어 있는 Pd-Rh/cordierite를 사용하는 것이 바람직하며, 개질 촉매는 NiO, CaO, K_2O , SiO_2 , MgO 등이 알루미나에 담지되어 있는 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 실시예는 다음과 같다.

[실시예 1]본 발명에서의 반응 후 배가스의 평형조성은 전산모델(ASPEN PLUS Rel.9.3-1)을 이용하여 구하였다. 여기에서 반응물로서 메탄의 촉매연소 반응과정은 메탄 3몰에 잉여의 물과 발열량을 크게 하기 위하여 양론상인 3/2몰보다 많은 2몰의 산소를 공급하는 것으로 하였으며, 촉매연소 반응온도는 800℃라고 가정하였다. 또한 개질반응은 화학평형에 도달된다고 가정하였으며 개질반응에서의 반응기 온도는 반응온도는 반응조건에 따라 결정되도록 하였고 그때의 배가스 조성을 전산 모사를 통하여 구하였다. 메탄의 촉매연소 과정을 통해 발생하는 열은 개질반응에 모두 사용될 수 있도록 반응기는 단열이 되어 외부와 열출입이 없는 것으로 가정하였다. 전산모사 결과 촉매연소시 메탄의 전환율에 따른 촉매연소 반응 후와 개질 반응 후에서의 생성물의 물비는 아래의 표 1과 같으며, 온도-메탄의 전환율 그래프는 제3도와 같다.

[표1]

메탄의 촉매연소의 전환율에 따른 개질 생성물의 물비

촉매연소 전환율	1.0	0.8	0.5	0.45
Temperature(℃)	523.4	582.4	682.2	685.0
CH ₄	1.197	0.762	0.157	0.147
O ₂	0	0	0	0
N ₂	10.88	10.88	10.88	10.88
CO ₂	1.135	0.915	0.517	0.51
CO	0.651	1.323	2.362	2.343
H ₂	2.563	3.632	5.048	5.069
H ₂ O	1.044	0.846	0.639	0.637

전산모사 결과 메탄이 연소촉매상에서 연소반응이 일어날 때 메탄의 전환율이 0.45이상일 때 개질반응에 필요한 열을 촉매연소 반응열로 공급될 수 있다는 결론을 얻었으며 그 때의 배가스온도는 680℃이며 배가스조성은 수소가 5.069몰, 일산화탄소가 2.343 몰, 미반응 메탄과 이산화탄소도 각각 0.147몰과 0.51몰이 되며 또한 배출되는 수분도 0.637몰이 됨을 알 수 있다.

[실시에 2]반응가스로는 99.9%의 메탄과 21%의 산소(He base)를 사용하여 메탄과 산소가 각각 3대 2의 몰비를 가지도록 MFC를 이용하여 조절한 후 연소용 촉매와 개질용 촉매가 2단으로 구성된 반응기속으로 반응기체가 통과하도록 하였으며, 전체 반응기체의 부피유량은 131.5ml/min으로 흐르게 하여 메탄연소 반응과 개질 반응이 연속적으로 일어나도록 하였다. 또한 촉매 연소시 발생하는 열의 손실을 막기 위하여 반응기 외부를 단열하였다. 반응 후 배가스는 가스 크로마토그래피(영린 600D)의 TCD를 이용하여 분석하였으며 칼럼은 CARBOXEN 1000을 사용하였다.

700℃에서 얻어진 생성물은 상기 반응식 5의 이론치인 6몰의 97.3%에 해당하는 수소 5.84몰과 이론치인 3몰의 일산화탄소 70.7%에 해당하는 2.12몰이 얻어졌으며, 반응 부산물로 이산화탄소 0.62몰과 물이 0.42몰이 얻어졌다. 그 생성물의 조성은 아래의 표 2 및 제4도와 같다.

[표2]

메탄연소반응과 개질반응에서 온도에 따른 생성물의 조성(Vol%)

	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	O ₂	H ₂ /CO
0				26.71	16.10	
300	12.11	0.00	14.38	18.57	0.00	0
350	15.13	0.00	13.74	16.89	0.00	0
400	19.92	1.45	12.56	14.86	0.00	13.71
500	29.33	5.25	10.89	10.12	0.00	5.587
600	37.67	10.94	7.85	4.37	0.00	3.443
700	42.39	15.42	4.54	0.00	0.00	2.75
750	43.94	16.81	3.91	0.00	0.00	2.614
800	43.76	17.02	1.78	0.00	0.00	2.571

상기 메탄의 촉매연소 반응에서는 촉매로 Pd와 Rh이 각각 1wt%가 CaO₂에 담지되어 코디어라이트에 워시코팅(wash coating)되어 있는 Pd-Rh/cordierite를 사용하였으며, 수증기와 이산화탄소의 개질을 위한 촉매로는 NiO 22wt%, CaO 13wt%, K₂O 6.5wt%, SiO

2 15wt%, MgO 12wt%가 알루미나에 담지되어 있는 촉매를 사용하였다.

발명의 효과

본 발명에 의하여 메탄으로부터 수소와 일산화탄소를 얻는 공정에 있어서, 기존 공정의 수증기 공급설비와 반응열을 공급하기 위한 버너장치를 제도시킬 수 있기 때문에 용량대비 소형의 천연가스 개질장치의 제작이 가능하며 같은 양의 원료에서 1.7~2.8 정도의 수소 일산화탄소 비를 갖는 합성가스를 제조할 수 있으며 반응물로서 메탄과 공기의 비를 3대 2로 조절함으로써 개질반응에 필요한 열을 공급함과 동시에 여분의 수증기가 발생되도록 하여 개질시 발생하는 탄소침적 현상을 방지할 수 있는 장점이 있다.

또한 기존 개질장비 대비 2.3배의 수율(생성되는 수소, 일산화탄소 9몰/기존 4몰)로 합성가스를 얻을 수 있다. 또한 현재 전세계적으로 문제가 되고 있는 이산화탄소의 배출은 기존 공정대비 70% 배출감소 효과가 있으며(본 발명의 결과에서는 반응온도 700℃에서 0.62몰의 이산화탄소가 나오므로 70%((2-0.62)/2임)), 또한 그 동안 대기중으로 방출되었던 폐열을 일부 재사용하여 에너지 이용효율을 높일 수 있다.

(57)청구의 범위

청구항1

연료와 산소를 공급하기 위한 연료공급구(1)와 공기유입구(2), 연료와 공기를 혼합하기 위한 혼합부(4), 유입된 혼합기체의 발화를 유도하기 위한 전기히터(5), 연소를 촉진하기 위한 개질촉매층(7) 및 수소가스 배출구(3)를 구비하되, 연소촉매층(6) 외부에 개질촉매층(7)이 형성되며, 연소촉매층(6)은 Pd와 Rh가 각각 1중량%씩 CeO₂

에 담지되어 코디어라이트에 워시코팅(wash-coating) 되어 있으며, 개질촉매층(7)은 NiO, CaO, K

2O, SiO₂, MgO가 알루미나에 담지되어 있는 것을 특징으로 하는 합성가스 제조용 반응기.

청구항2

제1항에 있어서, 연소촉매층(6)과 개질촉매층(7)은 지지체(8)에 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 합성가스 제조용 반응기.

청구항3

제1항에 있어서, 연소촉매층(6)과 개질촉매층(7)은 동형 구조인 것을 특징으로 하는 합성가스 제조용 반응기.

청구항4

열원으로 메탄을 사용하고, 개질반응을 통하여 메탄으로부터 일산화탄소와 수소를 생성시키는 반응에 있어서, 제1항 기재의 반응을 통하여 열원으로 사용된 메탄의 배가스인 이산화탄소와 수증기를 배출시키지 아니 한 상태에서 하기 반응식 3 내지 6을 유도 하기 위하여 이산화탄소와 수증기의 혼합가스에 과잉의 메탄을 가하여 반응시킴으로써 배가스인 이산화탄소와 수증기를 원료로 재사용하는 것을 특징으로 하는 합성가스의 제조방법.

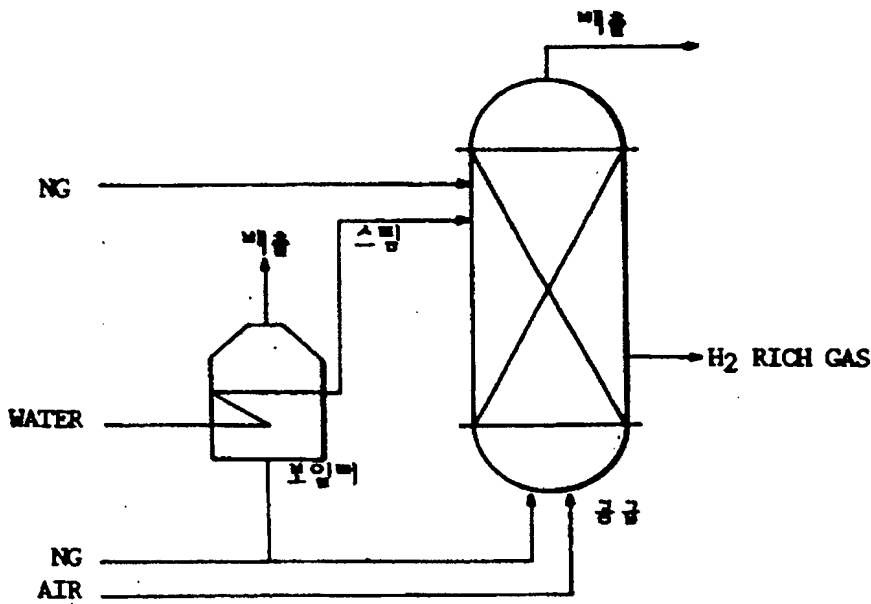
[반응식 3] $\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ [반응식 4] $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ [반응식 5] $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ [반응식 6(반응식 3, 4, 5의 전체 반응식)] $3\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \leftrightarrow 3\text{CO} + 6\text{H}_2$

청구항5

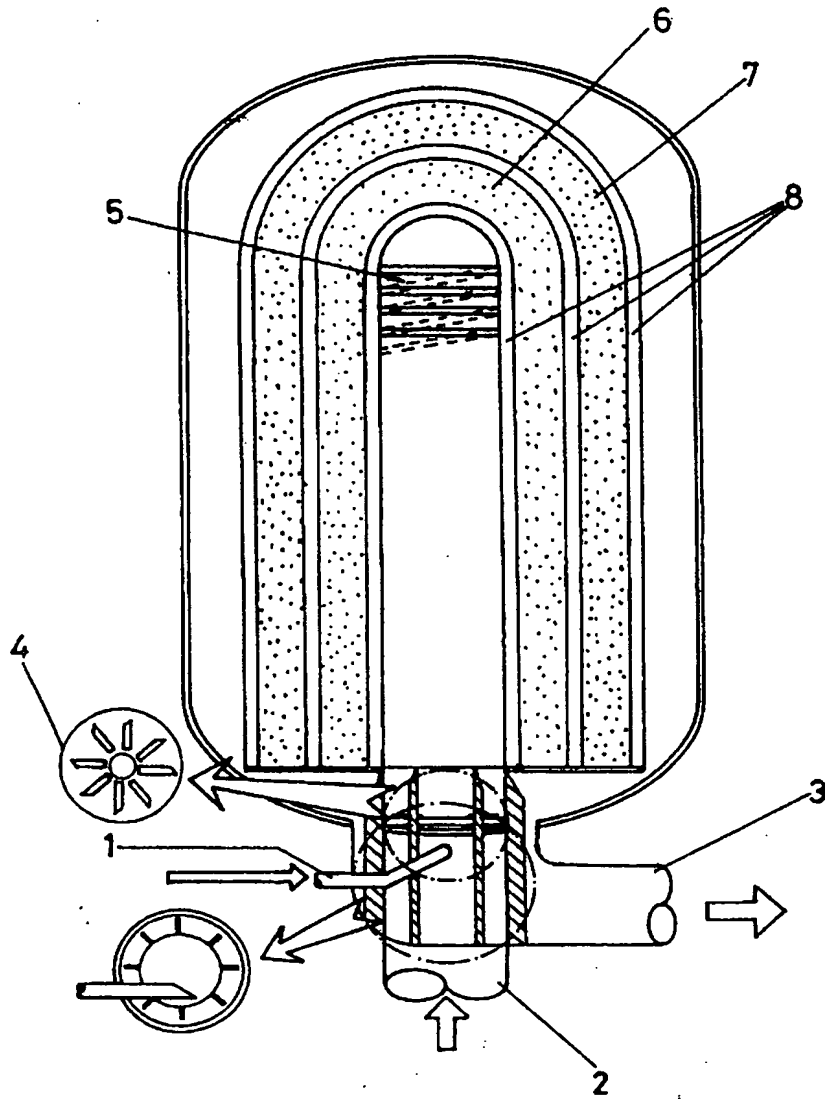
제4항에 있어서, 연소반응과 개질반응이 반응기 내에서 동시에 일어나도록 하는 것을 특징으로 하는 합성가스의 제조방법.

도면

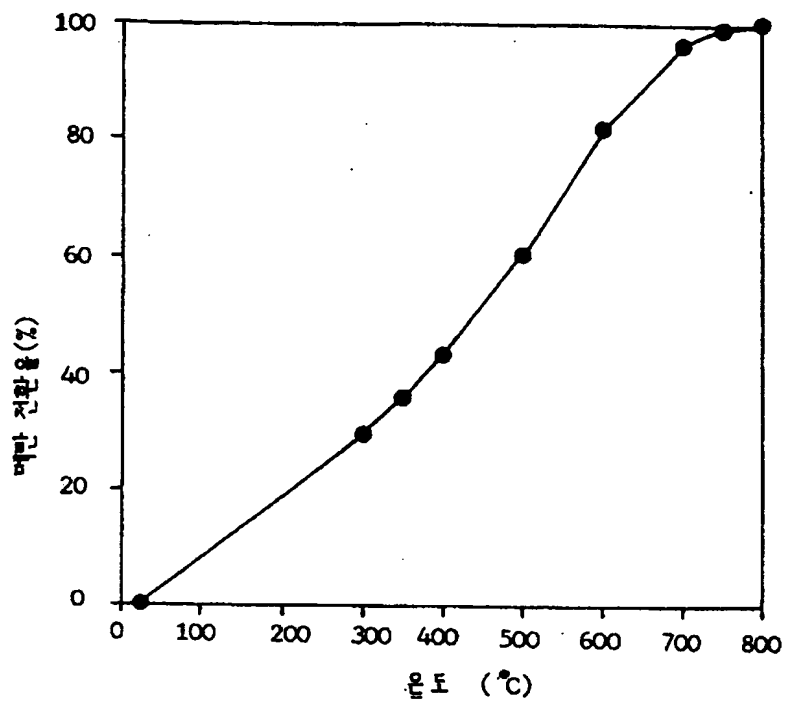
도면1



도면2



도면3



도면4

